

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO
09/943395
08/30/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-335850

出 願 人

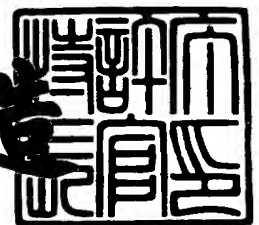
Applicant(s):

株式会社日立製作所

2001年 8月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3066047

【書類名】 特許願

【整理番号】 J4985

【提出日】 平成12年11月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01J 3/42

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字市毛 8 8 2 番地
 株式会社 日立製作所 計測器グループ内

 【氏名】 株木 耕平

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字市毛 8 8 2 番地
 株式会社 日立製作所 計測器グループ内

 【氏名】 江畠 佳定

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字市毛 8 8 2 番地
 株式会社 日立製作所 計測器グループ内

 【氏名】 鈴木 忠

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字市毛 8 8 2 番地
 株式会社 日立製作所 計測器グループ内

 【氏名】 檜山 篤

【特許出願人】

 【識別番号】 000005108

 【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

 【識別番号】 100074631

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高田 幸彦

 【電話番号】 0294-24-4406

【選任した代理人】

【識別番号】 100083389

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹ノ内 勝

【電話番号】 0294-24-4406

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033123

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分光光度計

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光束を発出する光源と、印加電圧を変化することにより感度が増減する光検知器と、この検知器からの電気信号をデジタル信号に変換するアナログ・デジタル変換器と、前記光束の光に対応する前記デジタル信号をそれぞれ記憶するデジタル記憶手段と、前記デジタル信号の信号値が予め定められた一定範囲内になるように前記光検知器の感度を制御する感度制御手段とを備えた分光光度計において、

前記感度制御手段は、前記光検知器の感度を補正する感度補正値を波長毎に記憶する感度補正値記憶手段と、この感度補正値記憶手段に記憶している感度補正値を用いて前記光検知器の感度補正を行う感度補正手段を備えたことを特徴とする分光光度計。

【請求項 2】

光束を発出する光源と、この光源から発出された光束を 2 本の光束に分割する光束分割手段と、印加電圧を変化することにより感度が増減する光検知器と、この検知器からの電気信号をデジタル信号に変換するアナログ・デジタル変換器と、前記 2 本の光束の光に対応する前記デジタル信号をそれぞれ記憶するデジタル記憶手段と、前記デジタル信号の信号値が予め定められた一定範囲内になるように前記光検知器の感度を制御する感度制御手段と、前記デジタル記憶手段に記憶された 2 本の光束に対応するデジタル信号の比を計算する計算手段を備えた分光光度計において、

前記感度制御手段は、前記光検知器の感度を補正する感度補正値を波長毎に記憶する感度補正値記憶手段と、この感度補正値記憶手段に記憶している感度補正値を用いて前記光検知器の感度補正を行う感度補正手段を備えたことを特徴とする分光光度計。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、前記感度制御手段は、前記感度補正値記憶手段に

計測波長域について感度補正値を記憶し、試料測定時に、前記感度補正値記憶手段に記憶している感度補正値を用いて光検知器の感度補正を行なことを特徴とする分光光度計。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 において、前記感度制御手段は、高速で波長を移動する試料測定において、光束の信号が予め定められた一定範囲内になるように光検知器の感度を補正制御することを特徴とする分光光度計。

【請求項 5】

請求項 2 または 3 において、前記感度制御手段は、高速で波長を移動する試料測定において、2 本の光束の信号の一方が予め定められた一定範囲内になるように光検知器の感度を補正制御することを特徴とする分光光度計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分光光度計に関する。

【0002】

【従来の技術】

二光束分光光度計は、光源から発出する光束を試料（サンプル）光束と参照光束とに分割し、光検知器から出力される検知信号を増幅器および A/D 変換器により変換して得られる試料光束側信号 S と参照光束側信号 R の比を用いて試料の分光透過率や分光反射率などの光学的特性を測定している。

【0003】

このような分光光度計で波長スペクトル測定を行う場合、信号 S、R は、波長を λ として共に光源のエネルギー $E(\lambda)$ と光学系の効率 $M(\lambda)$ と光検知器の感度 $D(\lambda)$ などの相乗値 $E(\lambda) \cdot M(\lambda) \cdot D(\lambda)$ に従い、波長 λ の変化に伴って変化する。デジタル信号で得られる測定値の精度は、デジタル信号の桁数に依存するが、このような波長による変化の割合は、例えば可視・紫外領域においては数十～数百倍である。これにより、検知系の感度の悪い波長においては、感度の良い波長に対して信号比の精度が数十～数百分の一にまで低下する

ために、感度の悪い波長域では測定精度が著しく低下する。

【0004】

このような信号値の波長による測定精度低下を回避する手段として、一データ取り込み回毎に、信号 R 、 S の大きい一方を A として、 $A_{tar} = (A_{max} + A_{min}) / 2$ なる信号敷居値を定め、 $A \leq A_{min}$ もしくは $A_{max} \leq A$ となったときには、光検知器の感度を補正することで、常に信号 A が $A_{min} \leq A \leq A_{max}$ となるようにするような所謂ディファレンシャルフィードバック法の採用が有効である。このような補正を一データ取り込み回毎に行なうことで、波長域による感度の違いに関係なく、常に同程度の信号精度が得られる。

【0005】

可視・紫外領域での光検知器としては、光電子増倍管（以下、ホトマルと略す）が多く用いられるが、ホトマルの感度は、ホトマルの陰極－陽極間に印加する電圧値により変化するために、この印加電圧の加減を行なうことによって検知感度の補正を行なうことができる。但し、ホトマルからの出力信号は、入射光強度と印加電圧の 6～10 乗の積に比例するので、全く同値の補正電圧を加減して印加した場合でも、感度の良い波長域と感度の悪い波長域では、元々印加されていた電圧値の違いにより、補正される信号値の大きさに違いが生じる。ホトマルでは、出力電流の大きさを信号量として取り出すが、出力電流が大きくなり過ぎると、出力電流が飽和することにより、前述した比例関係は崩れ、測定の精度も低下してしまう。従って、 A_{tar} は、ホトマルからの出力電流が飽和しない範囲の上限近くに設定される。こうした場合に、電圧補正によって出力飽和が起こることを防ぐために、一回の電圧値補正により加減する電圧値は、感度の良い波長を基準にして比較的小さい値に設定される。

【0006】

この方法では、データ取り込み毎の波長変化量が検知系の感度変化に比較して十分に小さい場合には、常に $A_{min} \leq A \leq A_{max}$ となる。しかし、高速の波長移動（波長を高速度で変化させる）によるスペクトル測定を行なった場合は、データ取り込みの波長変化量に相応して波長変化による検知系の感度の変化が大きくなる。その結果として、電圧値補正量が検知器感度の変化に対して相対的に小さく

なることになり、デジタル信号の桁数落ち ($A_{\min} \gg A$)、もしくはホトマルの出力電流飽和 ($A \gg A_{\max}$) が発生し、測定波長範囲全域において同様の測定精度を得ることができない。

【 0 0 0 7 】

このような問題は、電圧補正值を検知系の感度の良い波長領域を基準にして定められなければならないことから、検知系の感度の悪い波長領域においては特に顕著となっていた。

【 0 0 0 8 】

この問題は、波長移動速度を低速に設定して測定を行なうことにより解決するが、測定試料が多数ある場合や測定波長範囲が広い場合には、波長移動速度を落とすと一回の測定に多くの時間がかかる。従って、多数の試料を測定する必要がある場合には、総ての測定を精度良く行うには非常に多くの時間がかかる。

【 0 0 0 9 】

かかる問題の解決法として、特開平 5 - 7 2 0 3 7 号公報に記載されているように、電圧補正量を現在電圧値により関数を用いて決定する方法がある。この方法によれば、現在電圧値により算出される信号補正值が次回のデータ取り込み時に反映されることになる。波長移動速度を上げてゆくと、現在波長 λ_0 と次回のデータ取り込み波長 λ_1 との差 $|\lambda_0 - \lambda_1|$ は、速度に比例して大きくなる。この方法では、検出系の感度が急激に変化する波長域においてスペクトル測定を行なう場合に、やはり補正量が信号の変化に追いつかない、もしくは補正量が大きすぎる等の問題が発生する。

【 0 0 1 0 】

波長スペクトル測定では、データ取り込み毎に測定波長が一方向に移動する。従って、前回のデータ取り込み時の電圧値を現在電圧値に反映させるような補正方法では、正確な感度補正を行うことができない。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

スペクトル測定では、測定精度を一定に保つために、試料光束側信号 S と参照光束側信号 R の大なる一方の信号を A として、信号 A が常に一定の範囲内の信号

値を得ることが必要である。そのために、ホトマルに印加する電圧を制御することにより、信号Aが常に一定範囲内に得られるようにディファレンシャルフィードバックによる補正を行っている。しかし、光源のエネルギー、光学系、光検知器の感度における波長特性のために、高速で波長を移動（変化）する測定を行なった場合に、特に検知系の感度の悪い波長域では、感度の変化に対して電圧の補正量が相対的に小さくなるために、従来の補正方法では、検知器出力を一定に保つことができなくなっていた。このような問題は、検知系の感度の悪い波長領域において特に顕著に現れていた。

【 0 0 1 2 】

このような問題は、波長の移動速度を落とすことにより解決することができるが、測定波長範囲が広い場合には、波長移動速度を落としてしまうと測定に時間がかかり過ぎてしまう。

【 0 0 1 3 】

このような問題は、単一光束でスペクトル測定を行う単光束分光光度計においても言えることである。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、短時間で精度良いスペクトル測定を行うことができる分光光度計を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、試料測定を行う前に光検知器の感度を制御する電圧値を測定して記憶することにより保持し、試料測定においては保持している電圧値を使用した感度補正制御を行うようにすることにより、高速に波長を移動する測定を行った場合でも、検知系の感度変化の影響を軽減して高い信号精度がえられるようにするものである。

【 0 0 1 6 】

具体的には、請求項1に記述したように、光束を発出する光源と、印加電圧を変化することにより感度が変化する光検知器と、この検知器からの電気信号をデジタル信号に変換するアナログ・デジタル変換器と、前記光束の光に対応す

る前記デジタル信号をそれぞれ記憶するデジタル記憶手段と、前記デジタル信号の信号値が予め定められた一定範囲内になるように前記光検知器の感度を制御する感度制御手段とを備えた分光光度計において、前記感度制御手段は、前記光検知器の感度を補正する感度補正值を波長毎に記憶する感度補正值記憶手段と、この感度補正值記憶手段に記憶している感度補正值を用いて前記光検知器の感度補正を行う感度補正手段を備えたことを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

または、請求項 2 に記述したように、光束を発出する光源と、この光源から発出された光束を 2 本の光束に分割する光束分割手段と、印加電圧を変化することにより感度が変化する光検知器と、この検知器からの電気信号をデジタル信号に変換するアナログ・デジタル変換器と、前記 2 本の光束の光に対応する前記デジタル信号をそれぞれ記憶するデジタル記憶手段と、前記デジタル信号の信号値が予め定められた一定範囲内になるように前記光検知器の感度を制御する感度制御手段と、前記デジタル記憶手段に記憶された 2 本の光束に対応するデジタル信号の比を計算する計算手段を備えた分光光度計において、前記感度制御手段は、前記光検知器の感度を補正する感度補正值を波長毎に記憶する感度補正值記憶手段と、この感度補正值記憶手段に記憶している感度補正值を用いて前記光検知器の感度補正を行う感度補正手段を備えたことを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

また、請求項 3 に記述したように、前記感度制御手段は、前記感度補正值記憶手段に計測波長域について感度補正值を記憶し、試料測定時に、前記感度補正值記憶手段に記憶している感度補正值を用いて光検知器の感度補正を行なことを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

また、請求項 4 に記述したように、前記感度制御手段は、高速で波長を移動する試料測定において、光束の信号が予め定められた一定範囲内になるように光検知器の感度を補正制御することを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

また、請求項 5 に記述したように、前記感度制御手段は、高速で波長を移動す

る試料測定において、2本の光束の信号の一方が予め定められた一定範囲内になるように光検知器の感度を補正制御することを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、波長スペクトルを測定する機能を有する二光束分光光度計を例にとって本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0022】

図1は、本発明の一実施の形態である紫外可視分光光度計の機能ブロック図である。光源は、可視領域の発光を分担するW I ランプ1と紫外領域の発光を分担するD 2 ランプ2を組み合わせる構成とする。光源から発出した光束は、光源切替ミラー3によって回転シャッター4を通して第1分光器5に入射する。

【0023】

第1分光器5は、スリット6を介して入光し、この光をミラー7、8を介してプリズム9に入射する。プリズム9は、入射した光を分光して前記ミラー8に向けて出射する。ミラー8、10は、プリズム9から出射した分光光束を第2分光器11に入射する。

【0024】

第2分光器11は、入光した光束をミラー12とスリット13とミラー14によって回折格子15に入射する。回折格子15は、入射した光を分光した後にミラー16とスリット17とミラー18を介して出射する。

【0025】

ミラー19、20は、第2分光器11から出射した光束を回転分光ミラー21に入射して2つの光路に分岐する。そして、参照側光束は、ミラー22、23を介して試料室24に入射し、ミラー25を介して光検知器26に直に入射する。試料側光束は、ミラー7を介して試料室24に入射し、試料（図示省略）を介して前記光検知器26に入射する。光検知器26は、ホトマルを使用する。

【0026】

データ処理部31は、制御装置32に制御されて前記検知器26からの検知信号を入力して処理する。

【 0 0 2 7 】

制御装置 3 2 は、制御処理プログラムと感度補正值記憶手段である電圧値記憶テーブルを備え、入力装置 3 3 からの指示入力に従って前記データ処理部 3 1 と、光源切替ミラー 3 と回転シャッター 4 とプリズム 9 と回転分光ミラー 2 1 を駆動する各駆動モータ（図示省略）を制御し、光検知器 2 6 の印加電圧を制御し、表示器 3 4 に測定条件や測定結果を表示する制御処理を実行する。

【 0 0 2 8 】

データ処理部 3 1 と制御装置 3 2 と入力装置 3 3 および表示器 3 4 は、小型（パーソナル）コンピュータシステムおよび装置内 R A M によって構成する。

【 0 0 2 9 】

次に、前記制御装置 3 2 が実行する制御処理 3 1 について説明する。図 2 は、制御装置 3 2 が自ら実行し、あるいはデータ処理部 3 1 に実行させる制御処理のフローチャート、図 3 は、電圧値記憶テーブルと試料測定時の印加電圧値との関係を示している。

【 0 0 3 0 】

先ず、電圧値記憶測定の処理手順について説明する。

【 0 0 3 1 】

ステップ 1 0 1

光検知器 2 6 を制御する電圧値記憶測定のための測定条件を入力装置 3 3 からの指示に従って設定する。

【 0 0 3 2 】

ステップ 1 0 2

電圧値記憶測定が指示されると該測定を開始する。

【 0 0 3 3 】

ステップ 1 0 3

測定波長を変える波長駆動モーターを制御することによって測定開始波長までプリズム 9 および回折格子 1 5 を移動する。

【 0 0 3 4 】

ステップ 1 0 4

光検知器 2 6 からの出力信号を増幅器と A / D 変換器により変換して試料光束側信号 S と参照光束側信号 R を求める。

【 0 0 3 5 】

ステップ 1 0 5

ステップ 1 0 4 で求めた値に基づいて補正電圧値を決定する。

【 0 0 3 6 】

ステップ 1 0 6

ステップ 1 0 5 で決定した補正電圧値に基づいた電圧を光検知器 2 6 に印加する。

【 0 0 3 7 】

ステップ 1 0 7

電圧値記憶デューブル 3 0 1 内の現在波長位置に現在の電圧値を保存する。

【 0 0 3 8 】

ステップ 1 0 8

次の測定波長に移動するように波長駆動モーターを制御する。この場合の移動波長間隔は、次に行う試料測定における波長移動の基準となるものであって、検知系の感度変化が過大にならないように十分に短くなるように設定することが必要である。検知系の感度変化は、光源、光学系の効率、光検知器の感度特性等、装置の設計仕様によって特有の振る舞いを示すために、電圧値記憶測定の際の波長移動速度は一定範囲内でしか選択できないように、予め装置毎に制限を設けておく和良好的。

【 0 0 3 9 】

ステップ 1 0 9

終了波長（測定範囲）を越えたかどうかを判断し、終了波長内であればステップ 1 0 4 に戻って測定を繰り返し、終了波長外になれば次のステップ 1 1 0 に進む。

【 0 0 4 0 】

ステップ 1 1 0

電圧値記憶測定を終了する。

【 0 0 4 1 】

次に、試料測定処理手順について説明する。この処理は、試料室の試料光束側に試料が設置され、電圧値記憶テーブル 3 0 1 に電圧値が存在する状態で実行する。

【 0 0 4 2 】

ステップ 2 0 1

入力装置 3 3 から試料測定条件を設定入力する。記憶電圧値使用の指示が入力されたときに、電圧値記憶テーブル 3 0 1 に電圧値が存在しない場合は、表示器 3 4 に警告メッセージを表示する。

【 0 0 4 3 】

ステップ 2 0 2

試料測定が指示されると該測定を開始する。

【 0 0 4 4 】

ステップ 2 0 3

波長駆動モーターを制御することによって測定開始波長までプリズム 9 および回折格子 1 5 を移動させる。

【 0 0 4 5 】

ステップ 2 0 4

図 3 に示すように、電圧値記憶テーブル 3 0 1 から現在波長位置における電圧値を読み出し、読み出した値の電圧を光検知器 2 6 に印加する。この場合の現在波長位置における電圧は、予め行った電圧値記憶測定によって得られた現在波長位置に最適な電圧値となるために、波長移動速度を高速にしても光検知器 2 6 に適正な電圧を印加することができ、信号の桁数落ちや出力飽和等の問題が発生することがない。

【 0 0 4 6 】

ステップ 2 0 5

光検知器 2 6 からの出力信号を増幅器、A/D 変換器により変換して試料光束側信号 S、参照光束側信号 R を求め、更に、信号 S、R の比を求める。

【 0 0 4 7 】

ステップ 2 0 6

ステップ 2 0 5 において求めた値を測定値記憶テーブル 3 0 2 に保存する。

【 0 0 4 8 】

ステップ 2 0 7

次の測定波長に移動するように波長駆動モーターを制御する。

【 0 0 4 9 】

ステップ 2 0 8

終了波長（測定範囲）を越えたかどうかを判断し、終了波長内であればステップ 2 0 4 に戻って測定を繰り返し、終了波長外になれば次のステップ 2 0 9 に進む。

【 0 0 5 0 】

ステップ 2 0 9

試料測定を終了する。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、試料測定を行う前に光検知器の感度を制御する電圧値を測定して記憶することにより保持し、試料測定においては保持している電圧値を使用した感度補正制御を行うようにしているので、高速に波長を移動する測定を行った場合でも、検知系の感度変化の影響を軽減して高い信号精度を得ることが可能となる。これにより、精度の良いスペクトル測定を短時間に行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施の形態である紫外可視分光光度計の機能ブロック図である。

【図 2】

図 1 に示した紫外可視分光光度計における制御装置が自ら実行し、あるいはデータ処理部に実行させる制御処理のフローチャートである。

【図 3】

図 1 に示した紫外可視分光光度計における電圧値記憶テーブルと試料測定時の

印加電圧値との関係を示す図である。

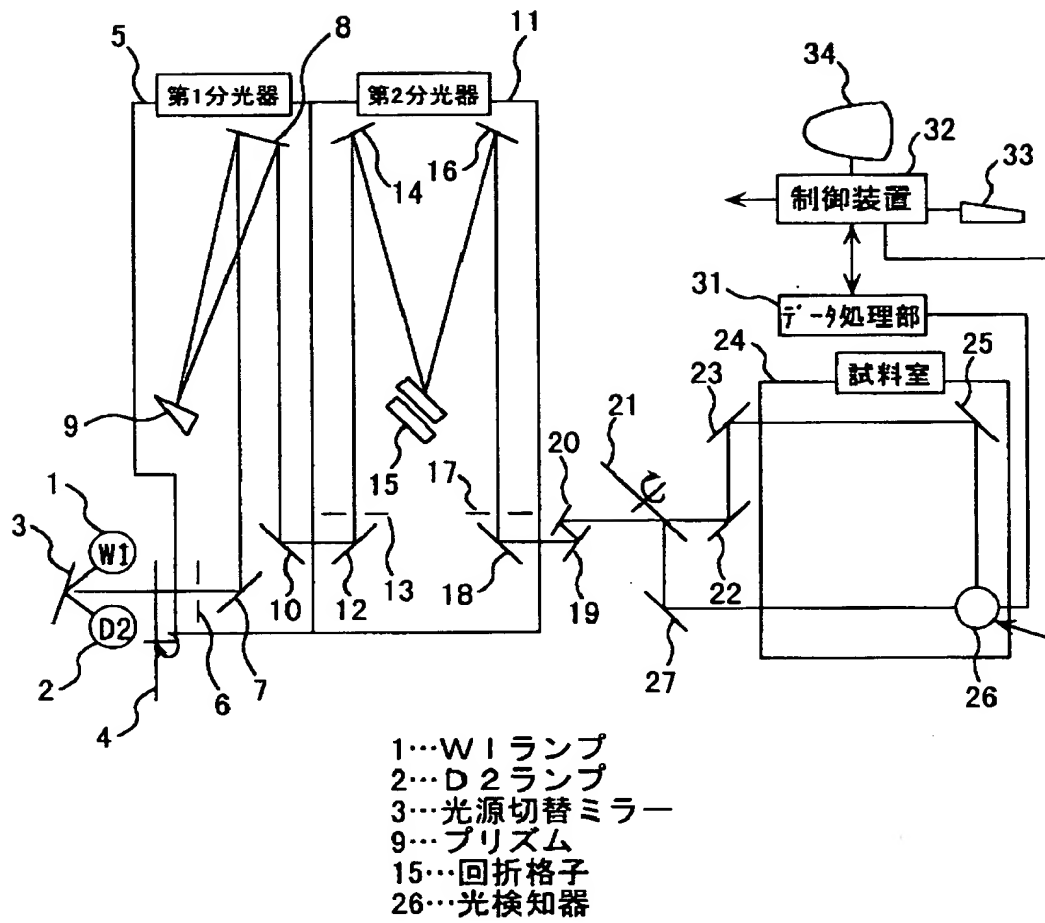
【符号の説明】

1 … W I ランプ、 2 … D 2 ランプ、 3 … 光源切替ミラー、 5 … 第 1 分光器、 9 … プリズム、 1 1 … 第 2 分光器、 1 5 … 回折格子、 2 1 … 回転分光ミラー、 2 4 … 試料室、 2 6 … 光検知器、 3 1 … データ処理部、 3 2 … 制御装置、 3 3 … 入力装置、 3 4 … 表示器。

【書類名】 図面

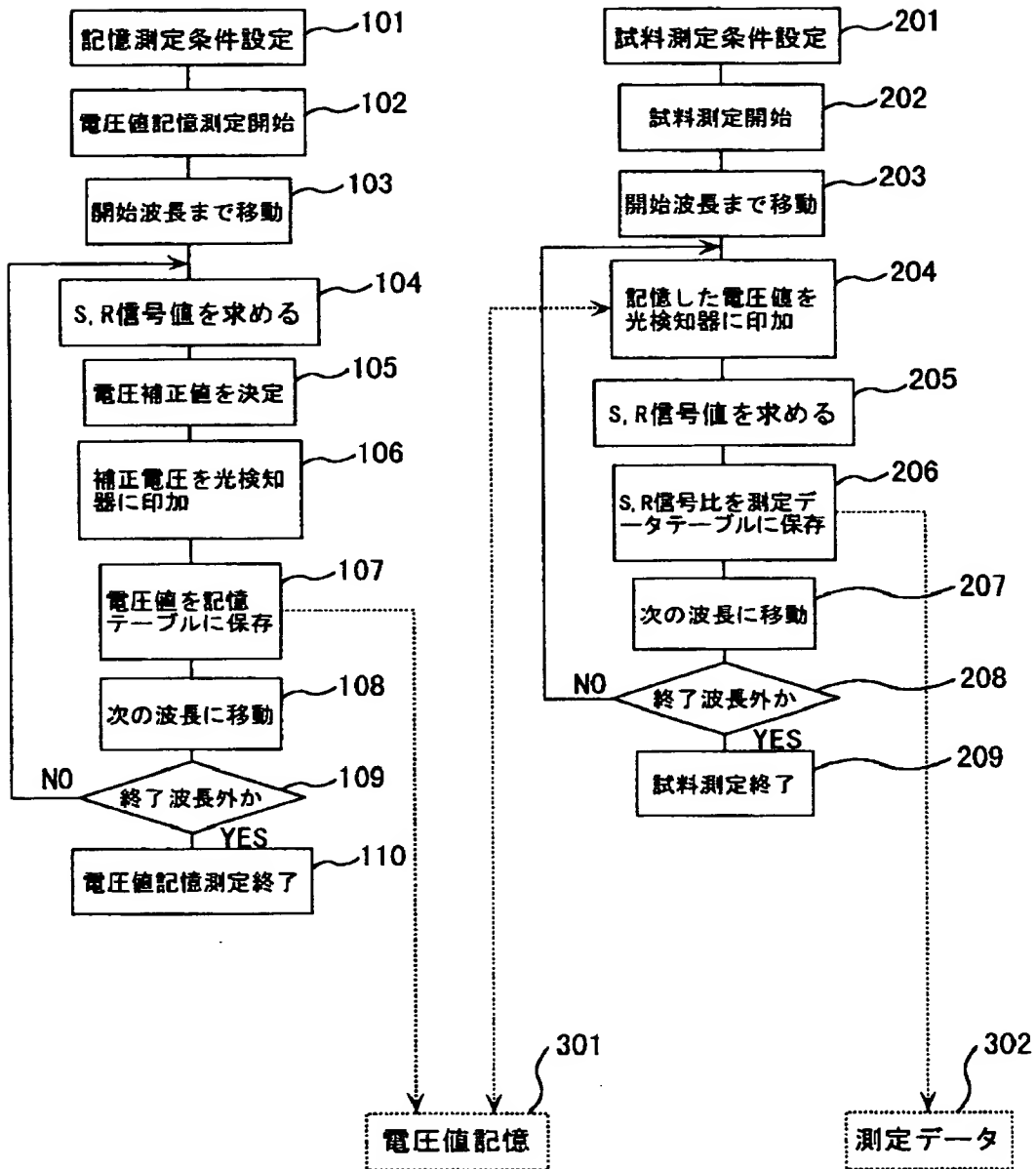
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【図 3】

図 3

電圧値記憶テーブル

波長	電圧値 (V)
$\lambda 1$	800
$\lambda 2$	810
$\lambda 3$	820
$\lambda 4$	830
$\lambda 5$	840
$\lambda 6$	850
$\lambda 7$	860
...	...

301

波長移動速度変更なし(等倍)

試料測定時の電圧値

それぞれ波長移動速度が電圧値記憶測定時の等倍、2倍、4倍の場合

波長	印加電圧値 (V)
$\lambda 1$	800
$\lambda 2$	810
$\lambda 3$	820
$\lambda 4$	830
$\lambda 5$	840
$\lambda 6$	850
$\lambda 7$	860
...	...

波長移動速度2倍

波長	印加電圧値 (V)
$\lambda 1$	800
$\lambda 3$	820
$\lambda 5$	840
$\lambda 7$	860
...	...

波長移動速度4倍

波長	印加電圧値 (V)
$\lambda 1$	800
$\lambda 5$	840
...	...

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

スペクトル測定における高速の波長移動時の測定精度を向上する。

【解決手段】

試料測定前に電圧値記憶測定を行って光検知器への印加電圧値を保持し、試料測定時には、保持している電圧値を読み出して光検知器に印加することにより、検知系の感度を適正に維持するようにする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名	株式会社日立製作所